

含锡三元氧化物微纳颗粒的制备、表征及应用

孙冉

指导教师 蒋亚琪副教授 谢兆雄教授

厦门大学

厦门大学博士论文摘要库

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520081151727

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

含锡三元氧化物微纳米颗粒的制备、表征
及应用

Synthesis, Characterization and Applications of Ternary
Oxides Containing Tin Ion

孙 冉

指导教师姓名: 蒋亚琪 副教授

谢兆雄 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩日期: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2011 年 5 月



Synthesis, Characterization and Applications of Ternary Oxides Containing Tin Ion

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Degree of Master of Science

By
Ran Sun

Supervised by
Assoc. Prof. Ya-Qi Jiang
Prof. Zhao-Xiong Xie

Department of Chemistry
Xiamen University
May, 2011

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权)

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	
1.1 纳米材料的概述	1
1.1.1 纳米材料研究的发展	1
1.1.2 纳米材料的分类	2
1.1.3 纳米材料的基本效应	2
1.2 纳米材料的制备和表征	4
1.2.1 纳米材料的制备	4
1.2.2 纳米材料的表征	6
1.3 纳米材料的应用	8
1.3.1 纳米光催化材料	9
1.3.2 纳米气敏材料	10
1.3.3 锂离子电池负极材料	12
1.4 三元金属氧化物的研究进展	13
1.4.1 ABO ₃ 型化合物和 A ₂ BO ₄ 型化合物的结构	14
1.4.2 锡酸盐的研究进展	16
1.5 论文选题背景和主要研究内容	17
参考文献	19
第二章 分级结构锡酸锌的生长及性能研究	

2.1 引言	26
2.2 实验部分	27
2.2.1 实验药品.....	27
2.2.2 仪器表征.....	27
2.2.3 实验方法.....	28
2.2.4 气敏性质的测定.....	28
2.3 实验结果与讨论	29
2.3.1 溶剂热合成 Zn_2SnO_4 样品结构和形貌表征	29
2.3.2 水热合成 Zn_2SnO_4 样品结构和形貌表征	32
2.3.3 影响因素分析.....	34
2.3.3.1 碱的浓度的影响.....	34
2.3.3.2 反应时间的影响	36
2.3.3.3 不同表面活性剂的影响	37
2.3.4 光学性质的测定.....	39
2.3.4.1 荧光性质的测定	40
2.3.4.2 紫外性质的测定	40
2.3.5 气敏性质的测定.....	41
2.4 本章小结	45
参考文献	45

第三章 羟基锡酸锌的合成及其性能表征

3.1 引言	49
3.2 实验部分	50

3.2.1 化学试剂.....	50
3.2.2 实验仪器及表征设备.....	50
3.2.3 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 样品的合成.....	51
3.2.4 光催化实验.....	51
3.3 实验结果与讨论	52
3.3.1 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 样品的物相、形貌和结构表征.....	52
3.3.2 不同形貌 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 样品的光学性质研究.....	55
3.3.3 不同形貌 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 样品的光催化性质测试.....	56
3.4 本章小结	58
参考文献	59

第四章 偏锡酸钙的合成及其性能表征

4.1 引言	61
4.2 实验部分	62
4.2.1 化学试剂及用品.....	62
4.2.2 实验仪器及表征设备.....	62
4.2.3 CaSnO_3 颗粒的合成	63
4.2.4 光催化实验.....	63
4.2.5 电池实验.....	63
4.3 实验结果与讨论	65
4.3.1 羟基锡酸钙的物相、形貌和结构表征	65
4.3.1.1 XRD 分析.....	65

4.3.1.2 SEM 分析和 EDS 分析	65
4.3.1.3 DSC-TGA 分析	66
4.3.2 对于前趋体 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 微米晶体的影响因素	67
4.3.2.1 溶剂的影响	67
4.3.2.2 碱量的影响	68
4.3.3 CaSnO_3 的结构表征	69
4.3.4 固体紫外性质	69
4.3.5 光催化性质	71
4.3.6 电池性质	72
4.4 本章小结	73
参考文献	74
硕士期间发表论文	76
致谢	77

Contents

Abstract in Chinese.....	I
---------------------------------	----------

Abstract in English	III
----------------------------------	------------

Chapter I Introduction

1.1 Summarization of nanomaterials.....	1
--	----------

1.1.1 Research progress of nanomaterials	1
--	---

1.1.2 Classification of nanomaterials	2
---	---

1.1.3 Basic effects of nanomaterials.....	2
---	---

1.2 Preparation and characterization of nanomaterials	4
--	----------

1.2.1 Preparation of nanomaterials.....	4
---	---

1.2.2 Characterization of nanomaterials.....	6
--	---

1.3 Application of nanomaterials	8
---	----------

1.3.1 Application in photocatalysis	9
---	---

1.3.2 Application in gas-sensing	10
--	----

1.3.3 Application in anode materials for Li-ion battery.....	12
--	----

1.4 Research progress of ternary metallic oxide	13
--	-----------

1.4.1 Structure of ABO_3 and A_2BO_4 compounds	14
--	----

1.4.2 Research progress of stannate	16
---	----

1.5 Background and objectives of this thesis.....	17
--	-----------

References.....	19
------------------------	-----------

Chapter II Synthesis and properties of the Zn_2SnO_4 with hierarchical architecture

2.1 Introduction.....	26
2.2 Experiment section.....	27
2.2.1 Reagents.....	27
2.2.2 Experimental instruments and characterization tools.....	27
2.2.3 Experimental methods.....	28
2.2.4 Gas-sensing properties.....	28
2.3 Results and discussion	29
2.3.1 Structure and morphology characterization of Zn_2SnO_4 via the solvothermal process.....	29
2.3.2 Structure and morphology characterization of Zn_2SnO_4 via the hydrothermal process.....	32
2.3.3 Influencing factors	34
2.3.3.1 Effect of the concentration of alkali	34
2.3.3.2 Effect of reaction time.....	36
2.3.3.3 Effect of different surfactants.....	37
2.3.4 Optical properties.....	39
2.3.4.1 Solid fluorescence spectra.....	40
2.3.4.2 UV-Vis diffuse reflectance spectra.....	40
2.3.5 Gas-sensing properties.....	41
2.4 Conclusions.....	45
References.....	45

Chapter III Synthesis and properties of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$

3.1 Introduction.....	49
3.2 Experiment section.....	50
3.2.1 Reagents.....	50
3.2.2 Experimental instruments and characterization tools.....	50
3.2.3 Synthesis of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	51
3.2.4 Experiment of photocatalysis	51
3.3 Results and discussion	52
3.3.1 Structure and morphology characterization of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$...	52
3.3.2 Optical properties of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	55
3.3.3 Photocatalysis of $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ with different morphologies...	56
3.4 Conclusions.....	58
References.....	59

Chapter IV Synthesis and properties of CaSnO_3

4.1 Introduction.....	61
4.2 Experiment section.....	62
4.2.1 Reagents.....	62
4.2.2 Experimental instruments and characterization tools	62
4.2.3 Synthesis of CaSnO_3	63
4.2.4 Experiment of photocatalysis	63
4.2.5 Measurement of battery property	63
4.3 Results and discussion	65

4.3.1 Structure and morphology characterization of $\text{CaSn}(\text{OH})_6$...	65
4.3.1.1 XRD analysis	65
4.3.1.2 SEM and EDS analysis	65
4.3.1.3 DSC-TGA analysis	66
4.3.2 Influencing factors	67
4.3.2.1 Effect of the solvent	67
4.3.2.2 Effect of the concentration of alkali	68
4.3.3 Structure characterization of CaSnO_3	69
4.3.4 UV-Vis diffuse reflectance spectra	69
4.3.5 Photocatalysis test	71
4.3.6 Battery property	72
4.4 Conclusions	73
References	74
List of publications	76
Acknowledgements	77

摘要

传统的半导体氧化物主要有 SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , TiO_2 等过渡金属氧化物, 到目前为止, 对于这些二元氧化物的研究已经很多, 但是对于三元的氧化物的研究相比较来说比较少。三元的复合氧化物纳米材料不仅仅可以把两种功能材料的优点结合起来, 往往还会由于量子耦合效应和协同效应等因素引起一些新的特殊性质产生。

锡化物作为一种新型的多功能的复合材料, 由于在很多方面具有潜在的应用而受到了广泛的关注。目前研究较多的应用领域有: 气敏传感器、锂离子电池的负极材料、光催化、染料敏化电池和光电器件。本论文中, 我们就用简单的化学方法合成了锌的锡酸盐以及钙的锡酸盐, 并初步探索了它们在气敏、光催化和锂离子电池负极材料应用等方面的一些性质。主要包括以下几个方面:

一. 在水热和溶剂热两种条件下, 以氯化锌和五水四氯化锡为原料, 以四乙基氢氧化铵作为碱源, 合成了两种形貌的 Zn_2SnO_4 分级结构, 并对其成分、形貌和结构进行了表征。另外通过改变加入碱的量、反应时间以及不同的表面活性剂对溶剂热法合成的 Zn_2SnO_4 的生长机理进行了系统的研究。随后, 我们对其光学性质和气敏性质进行了研究。我们的气敏实验结果表明, 具有多级结构的 Zn_2SnO_4 样品具有比立方块 Zn_2SnO_4 样品、无规则形貌 Zn_2SnO_4 的小颗粒样品更高的灵敏度, 且有很好的重复性。

二. 我们通过简单的水热法, 合成了具有不同裸露面的不同形貌的 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 晶体, 通过 XRD 和 SEM 对其成分和结构进行了表征, 并对得到的几种不同形貌的样品的光催化性质进行了测试和比较, 实验结果表明: 削边立方块状的样品具有最高的活性, 削角立方块状的样品的活性最低。

三. 以醋酸钙和五水四氯化锡为原料, 以氢氧化钠作为碱源, 在水热的条件下得到了 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$, 并通过改变溶剂得到了不同形貌的 $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ 。然后对其进行 XRD、SEM 和热重-差热分析, 以表征其成分、形貌以及相变温度。最后高温煅烧得到产物 CaSnO_3 。另外, 我们还对 CaSnO_3 样品的光催化性质和电池性质进行了初步的测试。作为锂离子电池的负极材料, 其可逆容量为 326.1 mAh/g , 具有良好的循环稳定性。

关键词：锡酸锌，偏锡酸钙，气敏，光催化，电池性质

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库